

File 351:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200336
(c) 2003 Thomson Derwent

6/5/2
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All/rts.\ reserv.

002223162

WPI Acc No: 1979-22338B/197912

Acrylic polyester(s) curable by irradiation - useful as binders in
compsns. curable by irradiation, in coating compsns., printing colours,
etc. (NL 7.3.79)

Patent Assignee: UCB SA (UNIO)

Inventor: DUFOUR P; VRANCKEN A

Number of Countries: 006 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2838691	A	19790315				197912 B
BE 870175	A	19790305				197912
NL 7809014	A	19790307				197912
FR 2401946	A	19790404				197923
GB 2025996	A	19800130				198005
US <u>4206025</u>	A	19800603				198024
GB 2025996	B	19820714				198228
NL 186910	B	19901101	NL 789014	A	19780901	199046
DE 2838691	C2	19930805	DE 2838691	A	19780905	199331

Priority Applications (No Type Date): GB 7736921 A 19770905

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 2838691	C2	22	C08G-063/52	

Abstract (Basic): DE 2838691 A

New polyesters are of (I): (A)-(B-C-Dm)₂ (I). In (I), (where A =
residue of a linear polyester of the general formula (II):
-O-(R1-R2)_x-R1O (II).

R1 is a group derived from ≥ 1 dihydroxy cpd. in the form of
aliphatic divalent alcohol or ether alcohol or oxyalkylation prod. or
aromatic dihydroxy cpds., R2 is a gp. derived from at least one
dicarboxylic acid in the form of acids where each carboxyl group is in
the alpha-position to a -CH₂-, or \geq C-group, or where one carboxyl gp.
is in the alpha-position to a CH-group and the other carboxyl group os
in the alpha-position to a C- group, or from anhydrides of these acids;
x = a hwole no. 1-20; B = R₂; C = a group derived from ≥ 1 polyhydroxy
cpd. the form of aliphatic polyhydroxyalcohols and polyhydroxy ether
alcohols contg. m+1 OH gps. and where one OH gp. is esterified by B and
M OH groups are esterified with D, or their oxyalkylated derivs; D =
acrylic acid group; m = whole no. 2-7; when R₂ and B are both derived
from dicarboxylic acids in which each carboxyl group is in the
alpha-position to a -CH₂- group, R1 must contain ≥ 1 sec. OH group.

The acrylic polyesters can be cured by U.V. irradiation or by
accelerated electrons. They may be used in the prepn. of coating
compsns., lacquers, printing colours, adhesives for laminates and

generally as binders in compsns. curable by irradiation. They are prepared from inexpensive raw materials, obviating acid chlorides and/or epoxidised cpds. which are expensive, dangerous to handle and produce corrosion of the plant. Excellent yields are obtained.

Title Terms: ACRYLIC; POLYESTER; CURE; IRRADIATE; USEFUL; BIND; COMPOSITION
; CURE; IRRADIATE; COATING; COMPOSITION; PRINT; COLOUR

Index Terms/Additional Words: LAMINATE; ADHESIVE

Derwent Class: A23; G02; G03

International Patent Class (Main): C08G-063/52

International Patent Class (Additional): C08F-002/46; C08F-008/00;

C08F-020/00; C08J-003/28; C09D-003/64

File Segment: CPI

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 G 63/52

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 38 691 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 38 691

⑫

Aktenzeichen: P 28 38 691.6

⑬

Anmeldetag: 5. 9. 78

⑭

Offenlegungstag: 15. 3. 79

⑮

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

5. 9. 77 Großbritannien 36921-77

②

Bezeichnung:

Durch Strahlung aushärtbare Acrylpolyester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

⑦

Anmelder:

UCB S.A., Saint-Gilles-lez-Bruxelles (Belgien)

⑦

Vertreter:

Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 8000 München

⑦

Erfinder:

Vrancken, August, Dr., Dworp; Dufour, Paul, Ruisbroek (Belgien)

DE 28 38 691 A 1

2838691

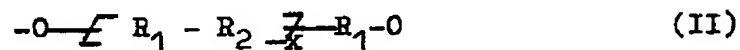
20.91.06

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Durch Strahlung aushärtbare Acrylpolyester der folgenden allgemeinen Formel



worin A der Rest eines linearen Polyesters der folgenden allgemeinen Formel ist:



worin bedeuten:

R_1 einen Rest, der von wenigstens einer Dihydroxylverbindung in Form von aliphatischen, zweiwertigen Alkoholen, aliphatischen, zweiwertigen Ätheralkoholen und Oxyalkylierungsprodukten solcher Alkohole und Ätheralkohole oder aromatischen, Dihydroxylverbindung n abstammt,

R_2 einen Rest, der von wenigstens einer Dicarbonsäure in Form von Säuren, bei denen jede Carboxylgruppe

909811/0958

in alpha-Stellung bezogen auf eine Gruppe $-\text{CH}_2-$,
 $>\text{CH}-$ oder $>\text{C}-$ angeordnet ist, oder von Säuren,
 bei denen eine Carboxylgruppe in alpha-Stellung
 zu einer Gruppe $>\text{CH}-$ angeordnet ist und bei de-
 nen die andere Carboxylgruppe in alpha-Stellung zu
 einer Gruppe $>\text{C}-$ angeordnet ist, sowie deren An-
 hydriden abstammt,

x eine ganze Zahl von 1 bis 20,

B die gleiche Bedeutung wie R_2 hat,

C einen Rest, der von wenigstens einer aliphatischen
 Polyhydroxylverbindung in Form von aliphatischen Poly-
 hydroxylalkoholen und Polyhydroxyl-äther-alkoholen,
 welche $m+1$ OH-Gruppen aufweisen und deren eine OH-
 Gruppe mit B verestert ist und m OH-Gruppen mit D
 verestert sind oder deren oxyalkylierten Derivaten
 abstammt, bedeutet,

D einen Acrylsäurerest bedeutet und

m eine ganze Zahl von 2 bis 7 ist,

mit der Bedingung, daß, falls R_2 und B alle beide von Di-
 carbonsäuren, in denen jede Carboxylgruppe in alpha-Stel-
 lung zu einer Gruppe $-\text{CH}_2-$ angeordnet ist, abstammen, R_1
 wenigstens eine sekundäre OH-Gruppe aufweisen muß.

2. Polyester nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h -
 n e t , daß R_1 in der allgemeinen Formel (II) ein Rest ist,
 der von wenigstens einer Dihydroxylverbindung in Form von
 aliphatischen, zweiwertigen Alkoholen, insbesondere Äthylen-
 glykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, den 1,4-, 1,5-
 und 2,3-Butandiolen, 1,6-Hexandiol oder Neopentylglykol, von
 aliphatischen Äther-alkoholen, insbesondere Diäthylenglykol,
 Dipropylenglykol, Dibutylenglykol, Polyäthylenglykolen oder
 Polypropylenglykolen oder von oxyalkylierten Verbindungen
 der zuvor genannten, aliphatischen Alkohole und Äther-alko-
 hole oder auch von aromatischen Dihydroxylverbindungen, ins-
 besondere Bisphenol A, Pyrocatechin, Resorcin, Hydrochinon,

p-Xylylenglykol oder p-Hydroxybenzylalkohol, abstammt.

3. Polyester nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R_2 in der allgemeinen Formel II bzw. der Rest B in der allgemeinen Formel I ein Rest ist, der von wenigstens einer Dicarbonsäure in Form von Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, 1,2-Dihydrophthalsäure, Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure, 1,6-Dihydrophthalsäure, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 3,6-Dihydro-1,2-phthalsäure, 4,5-Dihydro-1,2-phthalsäure oder Tetrachlor- oder Tetrabrom-phthalsäure oder auch deren Anhydriden abstammt.
4. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest C in der allgemeinen Formel I ein Rest ist, der von wenigstens einer aliphatischen Polyhydroxylverbindung mit 3 bis 8 OH-Gruppen in Form von aliphatischen Polyhydroxylalkoholen oder aliphatischen Polyhydroxyläther-alkoholen, insbesondere Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di- oder Tripentaerythriten, Sorbit, oder auch deren oxyalkylierten Derivaten abstammt.
5. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Kondensationsprodukt von 2 mol Phthalsäureanhydrid mit 3 mol Diäthylenglykol und 2 mol Adipinsäure und dann mit 2 mol Pentaerythrit und 6 mol Acrylsäure ist.
6. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Kondensationsprodukt von 4 mol Adipinsäure mit 5 mol Dipropylenglykol und 2 mol Adipinsäure und dann mit 2 mol Trimethylolpropan und 4 mol Acrylsäure ist.

7. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Kondensationsprodukt von 2 mol Tetrahydrophthalsäureanhydrid mit 3 mol 1,6-Hexandiol und 2 mol Adipinsäure und dann mit 2 mol Trimethylolpropan und 4 mol Acrylsäure ist.
8. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Kondensationsprodukt von 2 mol Phthalsäureanhydrid mit 3 mol Tetraäthylenglykol und 2 mol Phthalsäureanhydrid und dann mit 2 mol des Kondensationsproduktes von 1 mol Pentaerythrit mit 7 mol Äthylenoxid und 6 mol Acrylsäure ist.
9. Verfahren zur Herstellung von Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zusammen unter klassischen Veresterungsbedingungen und in den geeigneten Molverhältnissen alle zur Herstellung des Polyesters der allgemeinen Formel (I) erforderlichen Bestandteile, nämlich vorkommendenfalls wenigstens eine Dicarbonsäure, wenigstens eine Dihydroxylverbindung, wenigstens eine aliphatische Polyhydroxylverbindung und Acrylsäure, zusammen reagieren läßt.
10. Verfahren zur Herstellung von Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man:
 - (a) zunächst ein lineares Vorpolymerisat mit zwei endständigen COOH-Gruppen aus wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Dihydroxylverbindung in den erforderlichen Anteilen, um gleichzeitig die gewünschte Kettenlänge x und die beiden Carboxylgruppen am Ende der Kette zu erhalten, herstellt, und
 - (b) anschließend 1 mol des in Stufe (a) hergestellten Vorpolymerisates mit 2 mol einer Polyhydroxylverbindung und $2 \times m$ mol Acrylsäure reagieren läßt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe (a) ein zwei endständige COOH-Gruppen aufweisendes Vorpolymerisat durch Einsatz eines Überschusses von Dicarbonsäuren, bezogen auf die Dihydroxylverbindungen, herstellt.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe (a) zunächst ein lineares, zwei endständige OH-Gruppen aufweisendes Vorpolymerisat herstellt, indem man durch Kondensation wenigstens eine Dicarbonsäure mit einem Überschuß wenigstens einer Dihydroxylverbindung reagieren läßt und daß man anschließend dieses Vorpolymerisat mit wenigstens einer Dicarbonsäure verestert.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe (b) in einer einzigen Stufe das lineare Vorpolymerisat, die aliphatische Polyhydroxylverbindung und Acrylsäure miteinander reagieren läßt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe (b) zunächst jede COOH-Gruppe des linearen Vorpolymerisates mit einer von $m+1$ OH-Gruppen der Polyhydroxylverbindung reagieren läßt, und daß man anschließend die restlichen $2m$ OH-Gruppen hiervon mit Acrylsäure verestert.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe (b) zunächst m OH-Gruppen der $m+1$ OH-Gruppen aufweisenden Polyhydroxylverbindung mit Acrylsäure verestert, und daß man anschließend 2 mol dieses Acrylates mit 1 mol des linearen Vorpolymerisates verestert.

16. Durch Strahlung aushärtbare Massen in Form von Überzügen, Lacken, Anstrichen, Druckfarben und Klebstoffen für Lamine, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens einen Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthalten.
17. Durch Strahlung aushärtbare Massen nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 100 Gewichtsteile 5 bis 100 Gewichtsteile wenigstens eines Polyesters nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthalten.
18. Durch Strahlung aushärtbare Massen nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin wenigstens einen Hilfsbestandteil in Form von Diacrylaten von Diolen und Äther-diolen, Polyacrylaten von Polyolen und Äther-polyolen, Photoinitiatorsysteme, Zusatzstoffe, Füllstoffe, Pigmente oder farbgebende Mittel enthalten.

PATENTANWÄLTE

DR. A. VAN DER WERTH
DIPL.-ING. (1934-1974)

DR. FRANZ LEDERER
DIPL.-CHEM.

2838691
REINER F. MEYER
DIPL.-ING.

7

8000 MÜNCHEN 80
LUCHE-GRAHN-STRASSE 22
TELEFON: (089) 472947
TELEX: 524624 LEDER D
TELEGR.: LEDERERPATENT

1. September 1978
20.91.06

U O B, S. A.

4, chaussée de Charleroi, Saint-Gilles-lez-Bruxelles
Belgien

Durch Strahlung aushärtbare Acrylpolyester, Verfahren
zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft neue, durch Strahlung aushärtbare Acrylpolyester, welche eine große Aushärtgeschwindigkeit bei ultravioletter Bestrahlung oder durch Beschuß mit beschleunigten Elektronen aufweisen und welche technologisch bemerkenswerte Eigenschaften besitzen, so daß sie leicht für jeden ins Auge gefaßten Anwendungsfall angepaßt werden können. Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung und die Verwendung dieser neuen Acrylpolyester als Bindemittel in durch Strahlung aushärtbaren Massen.

809811/0958

Unter dem verwendeten Ausdruck "Acrylpolyester" sind organische, polymerisierbare Verbindungen zu verstehen, welche durch Polyveresterung von Dicarbonsäuren mit einem stöchiometrischen Überschuß von OH-Gruppen von zweiwertigen und polywertigen Alkoholen, wobei die überschüssigen Hydroxylgruppen anschließend mit Acrylsäure oder einem ihrer funktionellen Derivate verestert werden, erhalten wurden; wenn die so erhaltenen Acrylpolyester eine ausreichende Menge an $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}$ -Gruppen enthalten, sind sie mit einer technisch annehmbaren Geschwindigkeit mit Hilfe von Ultraviolettstrahlen oder mittels beschleunigter Elektronen als Erzeugungsquelle für freie Radikale "durch Strahlung aushärtbar".

Die Acrylpolyester dieser Kategorie waren bereits der Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen in Form von Aufsätzen und Patentschriften. In dieser Hinsicht wird auf Aufsätze wissenschaftlicher und technischer Art von russischen Autoren verwiesen wie A.A. Berlin et al., T.E. Lipatova, M.M. Mogilevich et al., Ya.L. Raskin et al., usw., welche sich auf Acrylpolyester im allgemeinen jedoch hauptsächlich auf Methacrylpolyester beziehen. Von der Patentliteratur seien insbesondere genannt: russische Patentschriften 132.745, 132.819, 172.487, 179.618, 180.335, 181.280, 197.401-3, 202.731, 215.497, 224.793, 229.800, 233.906, 246.321, 254.071, 260.165, 309.001, 320.515, 328.122, 341.896, US-Patentschriften 3.655.823, 3 287.292, 3.432.478, belgische Patentschriften 774 777, 814 979, 821 408 und 831 185, britische Patentschriften 1 089 187 und 1 258 272, deutsche Patentschriften bzw. Patentanmeldungen 2 145 767, 2 261 612 und 1 269 343 sowie französische Patentschrift 2 016 568.

Einige typische Vertreter des Standes der Technik sind folgende Verbindungen:

- Bis-(äthylenglykol)-dimethacrylyl-adipat,
- Bis-(diäthylenglykol)-dimethacrylyl-phthalat,
- Sorbit-tetracrylyl-pelargonat,
- Bis-(glyceryl)-tetramethacrylyl-sebacat oder -phthalat,
- Bis-(pentaerythrit)-hexacrylyl- oder -hexamethacrylyl-adiphat,
- Tris-(pentaerythrit)-octamethacrylyl-diadipat,
- Produkte der Telomerisationsaddition von Epoxyverbindungen an (Meth)acrylsäureanhydriden und polywertigen Säureanhydriden,
- Produkte der Kondensation von (Meth)acrylsäure mit Hydroxylestern des Produktes der Veresterung von Polycarbonsäuren und Epoxyverbindungen,
- Produkte der (Meth)acrylylierung von hydroxylierten, d.h. hydroxylgruppenhaltigen Oligoestern oder umgekehrt die Einwirkung eines Chlorids einer Disäure auf Di(meth)acrylat von Trimethyloläthan oder einem anderen Polyol, usw..

Trotz der beträchtlichen Anzahl der bislang vorgeschlagenen Acrylpolyester sind Verbindungen selten, die als einzige Polymerisate industrielle bzw. technische Anwendungen finden konnten. Am häufigsten werden sie in relativ geringen Mengen eingesetzt, um andere, klassischere Polymerisate zu modifizieren. Die Gründe für diese Situation sind zahlreich und unterschiedlich:

- (a) Acrylpolyester der hier betrachteten Klasse werden häufig aus relativ kostspieligen und/oder gefährlichen Ausgangsmaterialien, deren Ursprung technologische und/oder ökologische Probleme hat, hergestellt; dies gilt beispielsweise für die Verwendung von Säurechloriden und Epoxyverbindungen;
- (b) die Ausbeuten bei ihrer Herstellung sind manchmal enttäuschend, wodurch ihre Kosten beträchtlich erhöht werden mit der Folge, daß keine Konkurrenzfähigkeit gegenüber weniger kostspieligen, traditionellen und bereits gut im Markt eingeführten Produkten gegeben ist;

- (c) da der hier betrachtete Acrylpolyester noch nicht im gehärteten Zustand vorliegt, muß er technologisch gut bestimmte Eigenschaften für jede ins Auge gefaßte technische Anwendung besitzen. Unter diesen spielt die Viskosität die Hauptrolle, wobei für bestimmte Anwendungen die geforderte Viskosität nur einige Poise (beispielsweise bei der Flexographie) betragen darf, während für andere Anwendungen die Viskosität mehrere hundert Poise (z.B. beim Offsetdruck) oder sogar mehrere tausend Poise (z.B. als Klebstoffe vom "Heißschmelztyp") erreichen kann. Zwar kann man die Viskosität mit Hilfe von Hilfsstoffen regeln, jedoch wird dies im allgemeinen der Härtungsgeschwindigkeit der den Polyester enthaltenden Masse schaden;
- (d) eine erhöhte Aushärtgeschwindigkeit ist nicht das einzige geforderte Kriterium eines durch Strahlung aushärtbaren Acrylpolyesters; außerdem muß er, wenn er durch UV-Strahlung oder durch Elektronenbestrahlung gehärtet wird, einen Film liefern, der gute mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit, Falzfestigkeit, Oberflächenhärte, usw.) und andere besondere Eigenschaften wie eine gute Lösungsmittelbeständigkeit, ein gutes Zerfließen, eine gute Benetzbarkeit, eine gute Haftung auf den unterschiedlichsten Substraten bzw. Unterlagen usw. aufweisen. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Forderungen häufig gegenläufig sind, beispielsweise die Weichheit und die Oberflächenhärte der Haut aus gehärteten Acrylpolyester.

Aus den vorangegangenen Anmerkungen ergibt sich, daß durch Strahlung aushärtbare Acrylpolyester noch zahlreiche Verbesserungen erfahren können, sei es durch Auswahl der Ausgangsmaterialien, beim Herstellungsverfahren, bei mechanischen und technologischen Eigenschaften und bei den Herstellungskosten.

- 8 -
M

Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind daher durch Strahlung aushärtbare Acrylpolyester des zuvor beschriebenen Typs, wobei folgende Ziele erreicht werden:

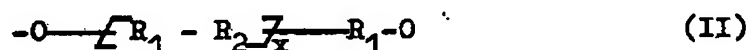
- die Herstellung von Polyestern aus wenig kostspieligen und ausreichend auf dem Markt vorhandenen Ausgangsmaterialien;
- die Anwendung eines technisch und ökonomisch vorteilhaften Herstellungsverfahrens für solche Polyester unter Erzielung guter Ausbeuten;
- die Reduzierung ökologischer Probleme auf ein Minimum sowohl bei der Stufe der Herstellung wie auch bei der Stufe der Anwendung;
- die Herstellung von Acrylpolyestern, welche bereits im Verlauf ihrer Herstellung für die zukünftigen Anwendungen in einfacher Weise angepaßt werden können, indem bestimmte Herstellungsparameter variiert werden. Dies weist erneut darauf hin, daß solche Acrylpolyester, obwohl sie zur gleichen chemischen Familie von Verbindungen gehören, "nach Maß" in Abhängigkeit von der für sie vorgesehene kommerziellen bzw. technischen Anwendung hergestellt werden können;
- die Herstellung von Massen zum Überziehen bzw. Beschichten, für Lacke, für Anstriche, für Druckfarben und für Klebstoffe für Lamine mit Hilfe solcher Polyester, wobei deren Qualität wenigstens derjenigen von Acrylpolyestern des Standes der Technik gleich ist.

Diese Ziele und andere Ziele, welche sich aus der Beschreibung ergeben, werden erfindungsgemäß durch neue, durch Strahlung aushärtbare Acrylpolyester erreicht, welche der folgenden allgemeinen Formel (I) entsprechen:



worin

A der Rest eines linearen Polyesters der folgenden allgemeinen Formel ist:



worin bedeuten:

- R_1 einen Rest, der von wenigstens einer Dihydroxylverbindung in Form von aliphatischen, zweiwertigen Alkoholen, aliphatischen, zweiwertigen Ätheralkoholen und Oxyalkylierungsprodukten solcher Alkohole und Ätheralkohole oder aromatischen, Dihydroxylverbindungen abstammt,
 - R_2 einen Rest, der von wenigstens einer Dicarbonsäure in Form von Säuren, bei denen jede Carboxylgruppe in alpha-Stellung bezogen auf eine Gruppe $-CH_2-$, $>CH-$ oder $>C-$ angeordnet ist, oder von Säuren, bei denen eine Carboxylgruppe in alpha-Stellung zu einer Gruppe $>CH-$ angeordnet ist und bei denen die andere Carboxylgruppe in alpha-Stellung zu einer Gruppe $>C-$ angeordnet ist, sowie deren Anhydriden abstammt,
 - x eine ganze Zahl von 1 bis 20,
 - B die gleiche Bedeutung wie R_2 hat,
 - C einen Rest, der von wenigstens einer aliphatischen Polyhydroxylverbindung in Form von aliphatischen Polyhydroxylalkoholen und Polyhydroxyl-ätheralkoholen, welche $m+1$ OH-Gruppen aufweisen und deren eine OH-Gruppe mit B verestert ist und m OH-Gruppen mit D verestert sind oder deren oxyalkylierten Derivaten abstammt, bedeutet,
 - D einen Acrylsäurerest bedeutet und
 - m eine ganze Zahl von 2 bis 7 ist,
- mit der Bedingung, daß, falls R_2 und B alle beide von Dicarbonsäuren, in denen jede Carboxylgruppe in alpha-Stellung zu einer Gruppe $-CH_2-$ angeordnet ist, abstammen, R_1 wenigstens eine sekundäre OH-Gruppe aufweisen muß.

Hieraus ist ersichtlich, daß im Falle von $x = 1$ in der Formel (II) die Einheit $A-B_2$ in der Formel (I) bereits einen linearen Polyester darstellt, welcher 4 interne Estergruppen und 2 endständige Carboxylgruppen aufweist.

Bei der Betrachtung der Bedeutung der Symbole in den zuvor genannten allgemeinen Formeln I und II ergibt sich, daß die erfindungsgemäßen, durch Strahlung aushärtbaren Acrylpolyester aus wenig kostspieligen und reichlich auf dem Markt vorhandenen Ausgangsmaterialien hergestellt werden; tatsächlich wird R_1 aus wenigstens einem aliphatischen, zweiwertigen Alkohol oder Äther-alkohol oder einem Oxyalkylierungsprodukt eines solchen Alkohols oder Äther-alkohols oder einem Diphenol gebildet, R_2 und B werden aus wenigstens einer Dicarbonsäure (oder einem Dicarbonsäureanhydrid) gebildet, C wird aus wenigstens einem aliphatischen Polyhydroxylalkohol, welcher 3 bis 8 OH-Gruppen aufweist, gebildet und D wird durch Acrylsäure gebildet.

Dies stellt einen ersten Vorteil im Vergleich zu durch Strahlung aushärtbaren Acrylpolyestern des Standes der Technik dar, welche als Ausgangsmaterialien insbesondere Säurechlorid und/oder epoxydierte Verbindungen verwenden, wobei dies kostspielige, gefährlich zu handhabende und eine starke Korrosion der Herstellungsapparaturen hervorrufende Produkte sind.

Als zur Bildung von R_1 in der allgemeinen Formel (II) verwendete, aliphatische, zweiwertige Alkohole oder Äther-alkohole seien insbesondere genannt: Äthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4-, 1,3- und 2,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diäthylenglykol, Dipropylenglykol, Dibutylenglykol, Polyäthylenglykole, Polypropylenglykole, usw.. Ebenfalls kann man oxyalkylierte Verbindungen, insbesondere oxyäthylierte und oxypropylierte Verbindungen der zuvor genannten Alkohole oder Äther-alkohole wie auch von aromatischen Dihydroxyverbindungen wie Bisphenol A, Pyrocatechin, Resorcin, Hydrochinon, p-Xylylenglykol, p-Hydroxybenzylalkohol, etc. verwenden.

Als zur Bildung von R_2 in der Formel II oder von B in der Formel I verwendete Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureanhydride kann man die Carbonsäuren verwenden, bei denen jede Carboxylgruppe in alpha-Stellung zu einer $-CH_2$ -Gruppe steht, beispielsweise Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, usw., oder auch Dicarbonsäuren, bei denen jede Carboxylgruppe in alpha-Stellung zu einer $>CH$ -Gruppe steht, z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, 1,2-Dihydrophthalsäure, Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure oder deren Anhydride oder auch Dicarbonsäuren, bei denen eine Carboxylgruppe in alpha-Stellung zu einer $>CH$ -Gruppe und die andere zu einer $>C$ -Gruppe steht, beispielsweise 1,6-Dihydrophthalsäure, oder auch Dicarbonsäuren, bei denen jede Carboxylgruppe in alpha-Stellung zu einer $>C$ -Gruppe steht, wie z.B. o-Phthalsäure, Isophthalsäure, terephthalsäure, 3,6-Dihydro-1,2-phthalsäure, 4,5-Dihydro-1,2-phthalsäure, Tetrachlor- oder Tetrabromphthalsäure oder deren Anhydride.

Als aliphatische Polyhydroxylalkohole oder Polyhydroxyläther-alkohole mit 3 bis 8 OH-Gruppen, welche zur Bildung von C in der allgemeinen Formel I verwendet werden, seien beispielhaft genannt: Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di- und Tripentaerythrit, Sorbit, usw., jedoch mit Ausnahme von Glycerin, da sich hier leicht als Folge der Nähe der OH-Gruppen untereinander Verätherungsreaktionen und eine vorzeitige Gelierung des Polyesters ergeben. Anstelle von aliphatischen, freien Polyhydroxylverbindungen kann man ebenfalls für die erfindungsgemäßen Zwecke deren oxyalkylierte Derivate und insbesondere ihre Produkte der Oxyäthylierung oder Oxypropylierung verwenden, wobei hier Produkte von Glycerin eingeschlossen sind, da in einem oxyalkylierten Glycerin die OH-Gruppen sehr viel weiter voneinander entfernt sind als im eigentlichen Glycerin.

Bei den erfindungsgemäßen Polyestern ist nur der Rest D in der allgemeinen Formel I ein Acrylrest, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$, daher unter Ausschluß des Methacrylrestes, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$, und anderer alpha-substituierter Reste, die wegen ihrer nicht ausreichenden Reaktionsfähigkeit für die erfindungsgemäßen Zwecke nicht geeignet sind. Der Acrylrest stammt immer von Acrylsäure selbst ab, wobei diese leicht im Handel erhältlich ist und nicht die Nachteile der anderen funktionellen Derivate von Acrylsäure aufweist, wie sie beispielsweise die bekannten Acrylylhalogenide hinsichtlich ihrer Korrosionsaktivität besitzen, oder die Alkylacrylate, deren Verwendung eine Umesterungsreaktion erfordern würde, wobei die Gefahr einer partiellen Spaltung der Kette des linearen Polyesters A gegeben wäre unter Erhaltung eines Endproduktes von schlechter Qualität und bei gleichzeitigem Abfall der Ausbeute an gewünschtem Produkt.

Als Beispiele für der allgemeinen Formel I entsprechende Acrylpolyester seien insbesondere die folgenden genannt:

- das Kondensationsprodukt von 2 mol Phthalsäureanhydrid mit 3 mol Diäthylenglykol + 2 mol Adipinsäure (zur Bildung von A-B₂), dann mit 2 mol Pentaerythrit (= C) und 6 mol Acrylsäure (= D);
- das Kondensationsprodukt von 4 mol Adipinsäure mit 5 mol Dipropylenglykol + 2 mol Adipinsäure (zur Bildung von A-B₂), dann mit 2 mol Trimethylolpropan (= C) und 4 mol Acrylsäure (= D);
- das Kondensationsprodukt von 2 mol Tetrahydrophthalsäureanhydrid mit 3 mol 1,6-Hexandiol + 2 mol Adipinsäure (zur Bildung von A-B₂), dann mit 2 mol Trimethylolpropan (= C) und 4 mol Acrylsäure (= D);
- das Kondensationsprodukt von 2 mol Phthalsäureanhydrid mit 3 mol Tetraäthylenglykol + 2 mol Phthalsäureanhydrid (zur Bildung von A-B₂), dann mit 2 mol des Kondensationsproduktes von 1 mol Pentaerythrit mit 7 mol Äthylenoxid (= C) und 6 mol Acrylsäure (= D).

Das Kondensationsprodukt von 1 mol Pentaerythrit mit 7 mol Äthylenoxid ist im Handel erhältlich (Warenbezeichnung Pluracol PeP 450).

Das wesentliche Merkmal, welches allen der allgemeinen Formel I entsprechenden Verbindungen gemeinsam ist, ist die Anwesenheit eines linearen dihydroxylierten (dessen Rest A ist) und dicarboxylierten (dessen Rest A-B₂ ist) Polyesters in jedem Molekül. Der Einfachheit halber wird dieser lineare Polyester auch als "Vorpolymerisat" bezeichnet. Bei dem Vorpolymerisat A handelt es sich daher um einen linearen, dihydroxylierten Polyester A und bei dem Vorpolymerisat A-B₂ handelt es sich um den dicarboxylierten Polyester A-B₂. An dem Vorpolymerisat A-B₂ werden anschließend die Polyhydroxyverbindungen und die Acrylsäure gebunden, deren Reste mit (C) bzw. (D) in der allgemeinen Formel I bezeichnet sind, um die erfindungsgemäßen, durch Strahlung aushärtbaren Acrylpolyester zu erhalten.

Zuvor wurde präzisiert, daß das Vorpolymerisat "A" oder "A-B₂" linear sein muß. Tatsächlich wurde gefunden, daß ein lineares Vorpolymerisat für die erfindungsgemäßen Zwecke vorteilhafter ist als ein verzweigtes Vorpolymerisat. Dieser Schluß wurde aus Arbeiten der Anmelderin gezogen, in deren Verlauf Acrylpolyester hergestellt wurden, welche im wesentlichen das gleiche Molekulargewicht (zwischen 1100 und 1200) besaßen, die sich jedoch hinsichtlich der Kettenstruktur des Basisvorpolymerisates unterschieden. Die erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle I wiedergegeben, wobei die verwendeten Abkürzungen folgende Bedeutungen haben:

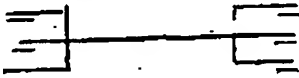

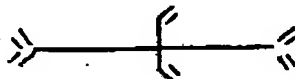
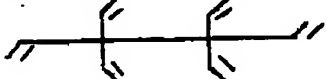
AAD	= Adipinsäure
BuD	= Butandiol-1,4
BE	= Pentaerythrit
AA	= Acrylsäure
TMP	= Trimethylolpropan
ASUC	= Bernsteinsäureanhydrid
DEG	= Diäthylenglykol

- 17

2838691

AP = Phthalsäureanhydrid
 BuDA = Diacrylat von Butandiol-1,4
 TMPTA = Triacrylat von Trimethylolpropan
 DEGDA = Diacrylat von Diäthylenglykol

TABELLE I

Zusammensetzung des Polyesters und theoretische Darstellung	Viskosität in Poise bei 25°C	% Poly- acrylat	Reaktivität mit Talkum in m/sec
a lineare Struktur $\sqrt{(2\text{DEG}+3\text{AP})+2\text{PE}} + 6\text{AA}$ M.G. theoret. = 1200 	3000	2 % DEGDA	>3,5
b Struktur mit drei Zweigen $\sqrt{(1\text{TMP}+3\text{ASUC})+3\text{TMP}} + 6\text{AA}$ M.G. theoret. = 1110 	226	20% TMPTA	1,4
c Struktur mit vier Zweigen $\sqrt{(1\text{PE}+3\text{AAD})+2\text{TMP}+1\text{BuD}} + 6\text{AA}$ M.G. theoret. = 1150 	445	5 % BuDa 5 % TMPTA	1,8
d Struktur mit sechs Zweigen $\sqrt{(2\text{PE}+3\text{AAD})+2\text{BuD}} + 6\text{AA}$ M.G. theoret. = 1100 	390	10% BuDA	2,0

* um hinsichtlich der erhaltenen Struktur sicher zu sein, wurden die Polyester in drei Stufen hergestellt: zunächst Bildung des Vorpolymerisates A-B₂, das in runden Klammern angegeben ist, dann Reaktion hiervon mit dem Diol oder Polyol zwischen den eckigen Klammern und dann die Reaktion des Polyesters innerhalb der eckigen Klammern mit der Acrylsäure.

809811/0958

Aus der Spalte "Viskosität" ist ersichtlich, daß der Polyester (a), der ein erfindungsgemäßes Vorpolymerisat enthält, eine sehr viel höhere Viskosität als die Polyester (b), (c) und (d) aufweist.

In der Spalte "% Polyacrylat" ist der Prozentsatz an parasitärem Ester angegeben, der zwischen der Acrylsäure und dem Diol oder Polyol neben dem gewünschten Vorpolymerisat gebildet wird. Dieses Nebenprodukt ist das Ergebnis einer Umesterung und es stellt einen Verlust an Ausbeute an erfindungsgemäßem Ester dar. Diese Acrylate von Diolen oder Polyolen können nicht mehr von den gewünschten Vorpolymerisaten abgetrennt werden, und sie haben sich bei bestimmten Anwendungen (z.B. beim Offsetdruck) als unerwünscht herausgestellt, wobei ihre Verminderung der Reaktionsfähigkeit noch nicht berücksichtigt ist. Aus der Tabelle I ist ersichtlich, daß dieser Verlust nur 2 % im Fall des erfindungsgemäßen Polyesters (a) beträgt, während im Fall von Polyestern mit verzweigter Kette (b), (c) und (d) dieser Verlust wenigstens 10 % beträgt und sogar 20 % erreichen kann.

Die Messung der Reaktionsfähigkeit mit Talk in m/sec, wie sie in der letzten Spalte der Tabelle I angegeben ist, wird in folgender Weise ausgeführt: zu dem zu untersuchenden Polyester werden 6 Gew.-% eines Gemisches aus Benzophenon/Michler-Keton in einem Gewichtsverhältnis von 4/1 zugesetzt, dann wird mit einer Stabrakel eine Schicht von 12 μ m des so erhaltenen Produktes auf ein Band aus imprägniertem Papier aufgebracht. Anschließend wird das Band mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit unter einer UV-Lampe von 80 W/cm, die mit einem halbelliptischen Reflektor versehen ist, in einem Abstand von 8 cm von der Lampe durchgeführt. Unmittelbar nach dem Durchtritt unter der Lampe wird mit einem Finger Talkum auf eine Hälfte des beschichteten Bandes aufgebracht, anschließend wird fünfmal Licht mit in m absorbierendem Papier der mit Talkum versehenen Teil abgeklopft. Anschließend werden

bei streifend einfallendem Licht die beiden Teile miteinander verglichen. Falls der Überzug gut ausgehärtet ist, weist der mit Talkum behandelte Teil die gleiche Brillanz wie der andere Teil auf und es gibt keine Haloerscheinungen bei der Trennung der beiden Teile. Wenn dagegen der mit Talkum behandelte Teil matter als der andere Teil geworden ist, ist dies die Folge einer nicht vollständigen Aushärtung und der unzureichenden Dosis von empfangener UV-Strahlung.

Die Reaktivität mit Talkum, bei welcher der mit Talkum behandelte Teil ebenso brilliant bleibt wie der andere Teil wird maximale Geschwindigkeit, ausgedrückt in m/sec, genannt. Die Tabelle I zeigt, daß die Reaktivität des erfindungsgemäßen Polyesters (a) dessen Basisvorpolymerisat eine lineare Kette besitzt, sehr viel höher ist als die Werte der nicht erfindungsgemäßen Polyester (b), (c) und (d), deren Basisvorpolymerisat eine verzweigte Kette aufweist.

Bei der zuvor gegebenen Definition der durch Strahlung aushärtbaren Acrylpolyester der allgemeinen Formel (I) wurde präzisiert, daß, falls beide Reste R_2 und B Dicarbonsäurereste darstellen, bei denen jede COOH -Gruppe von einer $-\text{CH}_2$ -Gruppe in alpha-Stellung getragen wird, R_1 (der Rest des Dihydroxylalkohols oder Dihydroxyläther-alkohols) wenigstens eine sekundäre OH-Gruppe enthalten muß. Hieraus folgt, daß man zur Herstellung des Vorpolymerisates A oder A-B_2 nicht nur Dicarbonsäuren, bei denen jede COOH -Gruppe in alpha-Stellung durch eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe getragen wird, mit lediglich Diolen, welche nur primäre OH-Gruppe enthalten, verwenden kann. Falls das Diol "diprimär" ist, muß die Disäure wenigstens eine COOH -Gruppe aufweisen, welche in alpha-Stellung durch eine $-\text{CH}-$ oder >C -Gruppe getragen ist, wenn jedoch das Diol wenigstens eine sekundäre OH-Gruppe aufweist, können die COOH -Gruppen der Disäure beliebig in alpha-Stellung durch eine $-\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}-$ oder >C -Gruppe getragen werden. Umgekehrt gilt, daß, falls die Disäure beide COOH -Gruppen an ei-

ner $-CH_2-$ -Gruppe aufweist, das Diol wenigstens eine sekundäre OH-Gruppe enthalten muß, während, falls die Disäure wenigstens eine ihrer $COOH$ -Gruppen durch eine $-CH-$ oder $>C-$ -Gruppe getragen aufweist, die OH-Gruppen des Diols beliebig sein können, d.h. diprimär, disekundär oder gleichzeitig primär und sekundär. Falls diese Bedingungen nicht eingehalten werden, ergibt sich schließlich im Verlauf der Acrylylierung eine wesentliche Umesterung zwischen dem zur Herstellung des Vorpolymerisates verwendeten Diol und der Acrylsäure bei einem gleichzeitigen Ausbeuteverlust an Polyester der Formel I und an Reaktivität gegenüber der Quelle für die Strahlungshärtung, siehe das folgende Beispiel 3.

Die Anwesenheit des zentralen Vorpolymerisates mit linearer Kette in den erfindungsgemäßen Acrylpolyestern ermöglicht die beliebige Modifizierung ihrer physikalischen, chemischen und technologischen Eigenschaften, so daß sie für ihre spätere Verwendung angepaßt werden können.

Eine erste Feststellung ist, daß das Vorpolymerisat A oder $A-B_2$ im Vergleich zu Vorpolymerisaten mit verzweigter Kette, welche das gleiche Molekulargewicht und die gleiche Reaktionsfähigkeit besitzen, den fertigen Acrylpolyestern eine größere Weichheit erteilt. Darüber hinaus wird bei Verlängerung der Kette des erfindungsgemäßen, linearen Vorpolymerisates die Weichheit erhöht. Jedoch erhöht sich die Viskosität gleichzeitig mit der Erhöhung des Molekulargewichtes, dagegen nimmt die Reaktivität ab. Falls die Reaktivität bei gleichzeitiger Erhöhung der Länge der Kette des Vorpolymerisates erhöht werden soll, gibt es mehrere Möglichkeiten. Zunächst kann man das Vorpolymerisat $A-B_2$ mit einer an Hydroxylgruppen reicheren Polyhydroxylverbindung C verestern, beispielsweise kann man Pentaerythrit durch Dipentaerythrit oder Tripentaerythrit ersetzen, wodurch statt 6 Acrylylgruppen 10 bzw. 14 Acrylylgruppen pro Mlekül an fertigem Polyester bei gleichzeitiger Einstellbarkeit der Reaktivität gebunden werden können. Eine

andere Möglichkeit zur Beibehaltung oder zur Steigerung der Reaktivität des Polyesters besteht darin, die Dicarbonsäure (oder das Dicarbonsäureanhydrid) R_2 oder das Diol R_1 in der Formel II durch eine halogenierte Dicarbonsäure (oder ein halogeniertes Dicarbonsäureanhydrid) ganz oder partiell zu ersetzen z. B. durch Tetrachlor- oder Tetrabromphthalsäureanhydrid, bei welchem die Halogenatome an Kohlenstoffatomen mit einer Elektronenkonfiguration sp^2 gebunden sind, wie dies in der belgischen Patentschrift 841 681 der Anmelderin vorgeschlagen ist.

Mit Hilfe des linearen Vorpolymerisates $A-B_2$ kann man daher eine gute Weichheit erhalten, indem die Kettenlänge geregelt wird (Wert x in der Formel II). Jedoch kann man auch die Weichheit und die Steifigkeit beliebig modifizieren, indem geeignete Disäuren und Dirole ausgewählt werden und indem der Wert von x modifiziert oder nicht modifiziert wird. Um die Weichheit zu verbessern, verwendet man bevorzugt für R_1 und R_2 Dirole und Disäuren, welche wenigstens 6 Kohlenstoffatome enthalten. Für R_1 verwendet man beispielsweise 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol und in ganz allgemeiner Weise höhere Dirole, $HO(CH_2)_nOH$, wobei n Werte von 6 bis 36 besitzen kann. Für R_2 verwendet man beispielsweise Adipinsäure und höhere Dicarbonsäuren, $HOOC(CH_2)_nCOOH$, wobei n Werte von 4 bis 34 haben kann. Andere weichmachende Verbindungen sind Äther-diole, beispielsweise die Produkte der Oxyalkylierung von Diolen mit einem Alkylenoxid, beispielsweise Äthylenoxid und Propylenoxid. Wenn den erfindungsgemäßen Acrylpolyestern dagegen Steifigkeit erteilt werden soll, verwendet man Disäuren und Di-alkohole, welche aromatische Ringe enthalten, beispielsweise Phthalsäureanhydrid, oder bei denen das aliphatische Molekül sterisch durch Reste gehindert ist, z.B. Neopentylglykol. Hieraus ist ersichtlich, daß es durch Modifizierung des Wertes von x einerseits und der Art der Bestandteile R_1 und R_2 des Vorpolymerisates A oder $A-B_2$ andererseits möglich ist, erfindungsgemäß Acrylpolyester herzustellen, welche sich widersprechende Eigenschaften vereinigen: die Weichheit und die Oberflächenhärte des Films.

Ein anderes Merkmal der Erfindung besteht darin, daß man wegen des linearen Vorpolymerisates A oder A-B₂ den endgültigen Acrylpolyester an die Natur des Substrates bzw. der Unterlage, auf welchem/welcher der Polyesterfilm abgelagert wird, anpassen kann. Zur Erleichterung der Benetzbarkeit von hydrophilen Substraten oder Unterlagen gibt man in das Vorpolymerisat polare Moleküle ein, während für lipophile Substrate oder Unterlagen im Gegensatz hierzu Verbindungen mit mehr oder weniger ausgeprägtem Fettcharakter eingegeben werden.

Im Verlauf von systematischen Untersuchungen wurde gefunden, daß erfindungsgemäße Polyester mit bestimmten Strukturen eine bessere Haftung auf bestimmten Substraten oder Unterlagen als auf anderen aufweisen. Für den Fachmann auf dem Gebiet ist es ohne weiteres möglich, solche Beobachtungen auszunutzen, um die Zusammensetzung des Vorpolymerisates und des endgültigen Acrylpolyesters im Hinblick auf seine Anwendung bei einem vorgegebenen Substrat bzw. einer vorgegebenen Unterlage zu optimieren.

Ebenfalls kann man das Vorpolymerisat und den erfindungsgemäßen Acrylpolyester den anderen Anforderungen anpassen. Falls beispielsweise eine gute Abriebbeständigkeit erzielt werden soll, verwendet man vorteilhafterweise als Diolbestandteil Neopentylglykol. Falls dagegen die bestmögliche Beständigkeit gegenüber chemischen Einwirkungen oder einer Hydrolyse erzielt werden soll, kann man in das Vorpolymerisat insbesondere eine Säure wie HET, aromatische Dicarbonsäuren wie Phthalsäureanhydrid und wenigstens eine sekundäre OH-Gruppe enthaltende Diole eingeben.

Herstellung der erfindungsgemäßen Acrylpolyester

Hinsichtlich der Herstellung von der allgemeinen Formel (I) entsprechend n Verbindung n verfügt man über mehrere Verfahrenswesen:

I. Man läßt zusammen unter klassischen Veresterungsbedingungen die molaren Anteile aller zur Herstellung des Polyesters der allgemeinen Formel (I) erforderlichen Bestandteile reagieren, d.h. wenigstens eine Dicarbonsäure (R_2 in der Formel II, B in der Formel I), wenigstens eine Dihydroxylverbindung (R_1 in der Formel II), wenigstens eine aliphatische Polyhydroxylverbindung (C in der Formel I) und Acrylsäure (D in der Formel I). Diese Methode weist jedoch den Nachteil auf, daß Nebenveresterungsreaktionen oder Umesterungsreaktionen auftreten können, welche die Endausbeute an gewünschtem Produkt herabsetzen. Daher werden die folgenden Verfahrensweisen bevorzugt:

IIa. Man stellt zunächst das Vorpolymerisat A-B₂, welches zwei endständige COOH-Gruppen aufweist, aus wenigstens einer Dicarbonsäure (Rest R_2 in der Formel II, Rest B in der Formel I) und aus wenigstens einer Dihydroxylverbindung (Rest R_1 in der Formel II) in den erforderlichen Anteilen, um gleichzeitig die gewünschte Kettenlänge x und den Abschluß der beiden Enden der Kette durch eine Carboxylgruppe zu erreichen, her. Zwei Varianten sind bei dieser Stufe möglich:

1. man verwendet einen Überschuß von Dicarbonsäure bzw. Dicarbonsäuren im Verhältnis zu der Dihydroxylverbindung bzw. den Dihydroxylverbindungen, wodurch in einer Stufe das Vorpolymerisat A-B₂ mit 2 endständigen COOH-Gruppen hergestellt werden kann, oder
2. man stellt zunächst ein Vorpolymerisat (A in der allgemeinen Formel I) mit zwei endständigen OH-Gruppen durch Kondensation von wenigstens einer Dicarbonsäure (R_2 in der Formel II) mit einem Überschuß an Dihydroxylverbindung bzw. Dihydroxylverbindungen (R_1 in der Formel II) her, anschließend verestert man dieses Dihydroxylvorpolymerisat mit wenigstens einer Dicarbonsäure (B in der Formel I), welche von der bzw. den zur Herstellung des Dihydroxylvorpolymerisates (A) verwendeten Dicarbonsäure/n verschieden der hiermit gleich ist.

IIb. Zum Abschluß der Herstellung des Acrylpolyesters der Formel I läßt man 1 mol des unter IIa hergestellten Vorpolymerisates A-B₂ mit 2 mol der Polyhydroxylverbindung (deren Rest mit C in der allgemeinen Formel I bezeichnet ist und die m + 1 Hydroxylgruppen enthält) und mit dem 2-fachen von m mol Acrylsäure (D) reagieren. Hier gibt es ebenfalls mehrere mögliche Arbeitsweisen:

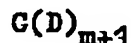
1. man läßt zusammen die drei Bestandteile A-B₂, C und D in den angegebenen Molverhältnissen in einer einzigen Stufe reagieren, oder
2. man läßt zunächst jede COOH-Gruppe des Vorpolymerisates A-B₂ mit einer der m + 1 OH-Gruppen der Polyhydroxylverbindung (C) reagieren und man verestert anschließend die restlichen 2 m OH-Gruppen hiervon mit Acrylsäure, oder
3. man verestert zunächst m OH-Gruppen der Polyhydroxylverbindung (C), welche m + 1 OH-Gruppen aufweist, mit Acrylsäure (D) und man verestert anschließend 2 mol dieses Acrylates (das noch eine freie OH-Gruppe enthält) mit 1 mol des Polyesters A-B₂.

Die bevorzugten Arbeitsweisen sind die unter IIa.1 und IIb.1 beschriebenen Arbeitsweisen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Acrylpolyester angewandten Veresterungsbedingungen sind die klassischen Bedingungen, d.h. man kann einen Veresterungskatalysator verwenden, beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, und die Reaktionsteilnehmer in Anwesenheit eines Inhibitors für radikalische Polymerisation wie Hydrochinonmethyläther (zur Hemmung einer vorzeitigen Polymerisation der in dem Molekül enthaltenen Acrylreste) und eines azeotropischen Lösungsmittels wie Benzol, Toluol und Xylol, zum Mitschleppen des Veresterungswassers aus dem System durch azeotrope Destillation erhitzen. Der Veresterungsgrad wird durch Bestimmung der Säurezahl verfolgt. Im folgenden werden noch detailliertere Beispiele zur Herstellung von erfindungsgemäßen Acrylpolyestern gegeben.

Die erfindungsgemäßen Acrylpolyester sind flüssige Produkte, welche im allgemeinen relativ hohe Viskositäten besitzen, die bis zu mehreren hundert oder mehreren tausenden Poise reichen können. Für bestimmte technische Anwendungen ist es erforderlich, die Viskosität der so erhaltenen Acrylpolyester zu erniedrigen. Selbstverständlich kann man dieses Ergebnis dadurch erzielen, daß nicht polymerisierbare oder polymerisierbare Verdünnungsmittel zugesetzt werden. Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform zur Herstellung der erfindungsgemäßen Acrylpolyester, die eine relativ niedrige Viskosität aufweisen müssen, welche von einigen Dutzend Poise bis zu einigen hundert Poise reicht, kann man in folgender Weise arbeiten:

statt lediglich den Acrylpolyester der Formel I bei seiner Herstellung zu bilden, verwendet man eine ausreichend hohe Menge an Polyhydroxylverbindung (Rest C in der Formel I) und von Acrylsäure (Rest D in der Formel I), um neben dem gewünschten Acrylpolyester der Formel I 1 mol an Acrylester der Formel III zu bilden:



(III)

worin die Symbole C, D und m die gleiche Bedeutung wie in der Formel I besitzen. So erhält man gleichzeitig aus:

Phthalsäureanhydrid (AP)	2 mol
Neopentylglykol (NPG)	3 mol
Adipinsäure (AAD)	2 mol
Pentaerythrit (PE)	3 mol
Acrylsäure (AA)	10 mol :

2 AP + 3 NPG + 2 AAD + 2 PE + 6 AA (= 1 mol Polyester der Formel I)

+ $\frac{1}{3}$ PE + $\frac{4}{10}$ AA (= 1 mol Pentaerythrit-tetraacrylat der Formel III)

Der Vorteil dieser Verfahrensvariante liegt darin, daß in einer einzigen Stufe ein Gemisch eines Polyesters der Formel I mit einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel der Formel III erhalten werden kann und die Durchführung von zwei getrennten Synthesen, weiterhin ein Mischvorgang der beiden einzeln auf diese Weise hergestellten Verbindungen vermieden werden können. Auf diese Weise wird gleichzeitig eine wirtschaftlich und technisch vorteilhafte Synthese und Handhabung erreicht.

Die erfindungsgemäßen, durch Strahlung aushärtbaren Acrylpolyester sind hauptsächlich als Bindemittel bei der Herstellung von durch Ultraviolettbestrahlung oder Bombardement mit beschleunigten Elektronen aushärtbare Massen bestimmt, wobei diese Massen bzw. Zusammensetzungen insbesondere als Überzüge, Lacke, Anstrichmittel, Druckfarben und Klebstoffe für Lamine mit extrem rascher Aushärtung verwendet werden können. Diese durch Strahlung aushärtbaren Zusammensetzungen enthalten 5 bis 100 Gewichtsteile des erfindungsgemäßen Polyesterbindemittels auf 100 Gewichtsteile der Zusammensetzung. Außer dem erfindungsgemäßen Polyesterbindemittel enthalten solche Zusammensetzungen verschiedene übliche Hilfsbestandteile, die zur Anpassung an die zuvor genannten technischen Anwendungen unerlässlich sind. Diese Hilfsbestandteile sind folgende Stoffe:

- die Diacrylate eines Diols (oder Äther-diols) oder Polyacrylate eines Polyols (oder Äther-polyols),
- ein Photoinitiatorsystem,
- Hilfs- bzw. Zusatzstoffe,
- Füllstoffe,
- Pigmente oder farbgebende Mittel.

Di- oder Polyacrylate von Diolen (oder Äther-diolen) oder von Polyolen (oder Äth r-polyol n).

Als Diacrylate von Diol n oder Äther-diolen seien insb son-
d re Diacrylate v n Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentyl-

glykol, Di-, Tri- und/oder Tetraäthylenglykol genannt. Diese Ester können alleine oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Als Polyacrylate von Polyolen oder Äther-polyolen seien insbesondere das Triacrylat von Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, das Tetracrylat von Pentaerythrit, das Hexacrylat von Dipentaerythrit, usw. genannt. Zuvor wurde schon präzisiert, daß solche Polyacrylate von Polyolen oder Äther-polyolen bereits in situ gleichzeitig mit dem erfindungsgemäßen Acryl-polyester hergestellt werden können; man kann sie jedoch auch später zu den erfindungsgemäßen, durch Strahlung aushärtbaren Zusammensetzungen zusammen mit den anderen Hilfsstoffen zugeben.

Die Di- und Polyacrylate sind zur Senkung der Viskosität der durch Strahlung aushärtbaren Zusammensetzungen bestimmt. Da solche Di- und Polyacrylate polymerisierbare Acrylreste enthalten, nehmen sie ebenfalls an der Aushärtung durch Strahlung teil. Entsprechend den Anwendungen, für welche die durch Strahlung aushärtbaren Zusammensetzungen bestimmt sind, können sie 0 bis 90 Gewichtsteile Diacrylat von Diol (Äther-diol) und/oder Polyacrylat von Polyol (Äther-polyol) auf 100 Teile der erfindungsgemäßen, durch Strahlung aushärtbaren Zusammensetzungen enthalten.

Photoinitiatorsystem

Für die Strahlungshärtung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit beschleunigten Elektronen ist es nicht erforderlich, ein Photoinitiatorsystem einzusetzen, da diese Art von Bestrahlung von sich alleine eine ausreichend große Bildung von freien Radikalen für eine extrem rasche Aushärtung sicherstellt. Wenn dagegen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit einer Strahlung photogehärtet werden sollen, deren Wellenlängen zwischen 200 und 500 nm (UV-Strahlung) liegt, ist die Anwesenheit eines Photoinitiatorsystems unerlässlich. Ein solches Photoinitiator-

system umfaßt Photosensibilisatoren und/oder Photoinitiatoren. Die Photosensibilisatoren, unter Zwischenschaltung des ungesättigten Systems bzw. der ungesättigten Systeme gemäß der Erfindung oder eines Photoinitiators, bilden freie Radikale oder Ionen, welche die Vernetzung (das Aushärten) der Zusammensetzung initiieren.

Hinsichtlich allgemeiner Hinweise auf Photosensibilisatoren oder Photoinitiatoren, welche bei der vorliegenden Erfindung anwendbar sind, wird auf die folgenden Literaturstellen verwiesen:

- G. DELZENNE, Ind.Chim.Belge, 24, (1959), 739-764
J. KOSAR, "Light Sensitive Systems", Wiley, New York, 1965
N.J. TURRO, "Molecular Photochemistry", Benjamin Inc., New York, 1967
H.G. HEINE, H.J. ROSENKRANZ, H. RUDOLPH, Angew.Chem. 84, (1972), 1032.

Die Photoinitiatoren sind insbesondere chemische Körper, welche zu einer der folgenden Familien gehören:

- Verbindungen mit Carbonylgruppen wie Pentandion, Benzil, Piperonal, Benzoin und seine halogenierten Derivate, Benzoin-äther, Anthrachinon und seine Derivate, p,p'-Dimethylaminobenzophenon, Benzophenon, usw.;
- Verbindungen, welche Schwefel oder Selen enthalten, wie Di- und Polysulfide, Xanthogenate, Mercaptane, Dithiocarbamate, Thio-ketone, beta-Naphthoselenazoline;
- Peroxide;
- stickstoffhaltige Verbindungen wie Azonitrile, Diazoverbindungen, Diazide, Acridinderivate, Phenazin, Chinoxalin, Chinazolin und Oximester, z.B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-O-(benzoyl)-oxim 7;
- Halogenverbindungen wie halogenierte Ketone oder Aldehyde, Methylarylhalogenide, Sulfonylhalogenide oder -dihalogenide;
- Photoinitiatorfarbstoffe wie Diazoniumsalze, Azoxybenzole und Derivate, Rhodamine, Eosin, Fluorescein, Acriflavin, usw..

Die Photosensibilisatoren gehören zu einer der folgenden Familien: Ketone und deren Derivate, Carbocyanine und Methine, aromatische, polycyclische Kohlenwasserstoffe wie Anthracen, usw., Farbstoffe wie Xanthene, Safranine und Acridine.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten 0 bis 35 Gewichtsteile und vorzugsweise 0 bis 20 Gewichtsteile an Photo-initiatoren und/oder Photosensibilisatoren auf 100 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Zusatzstoffe

Als Beispiele für Zusatzstoffe seien genannt:

- an sich bekannte Hitze- und Lichtstabilisatoren,
- an sich bekannte Antioxydantien,
- an sich bekannte Viskositätsmodifikationsmittel oder thixotrope Mittel,
- an sich bekannte Verlaufmittel,
- Kettenübertragungsmittel, welche zur Beschleunigung der radikalischen Polymerisation, sobald diese einmal gestartet ist, dienen; Beispiele solcher Mittel sind Mercaptane und Xanthogenate, Di- und Triamine, Alkanolamine, Monoalkyldialkanolamine und Dialkylmonoalkanolamine, Morpholin und seine Derivate, Polyamine, N-Phenylglycin und seine Derivate, N,N'-Dimethylmonoäthanolamin-monoacrylat, N-Methyldiäthanolamin-diacrylat, Triäthanolamin-triacrylat usw.,
- Polymerisationsinhibitoren zur Sicherstellung der Stabilität bei der Zwischenlagerung, beispielsweise Chinone, Hydrochinone, substituierte Phenolderivate, primäre, aromatische Amine, Kupferverbindung, usw.,
- Wachse, deren Aufgabe es ist, die Erzielung von gehärteten, nicht-ritzbaren Filmen zu begünstigen, wobei diese Wachse natürlich wie Candelillawachs, Carnaubawachs usw., oder synthetisch wie Polyäthylenwachse, Polypropylenwachse, Paraffinwachse, chlorierte Paraffinwachse, chlorierte Naphthalinwachse usw. sein können.

Gemäß den ins Auge gefaßten Anwendungen können die erfindungsgemäßen, photohärtbaren Zusammensetzungen 0 bis 10 Gewichtsteile und vorzugsweise 0 bis 5 Gewichtsteile solcher Zusatzstoffe auf 100 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten.

Füllstoffe

Die in den erfindungsgemäßen, durch Strahlung aushärtbaren Zusammensetzungen verwendeten Füllstoffe können gegenüber UV-Strahlung transparent sein, d.h. eine minimale Absorption bei Wellenlängen von 200 bis 500 nm des Spektrums besitzen, wie beispielsweise gefälltes oder mikronisiertes Calcium- oder Magnesiumcarbonat (Calcit, Aragonit, usw.) Barium- oder Calciumsulfat (Baryt, Blanc Fix, usw.) oder mikronisiertes (feinst zerkleinertes) hydratisiertes Kalium- oder Magnesiumsilikoaluminat, mikronisiertes Magnesiumsilikat, gefälltes Aluminiumoxidhydrat, Asbestin, mikronisiertes oder nicht mikronisiertes Talkum, usw.. Jedoch kann man ebenfalls opazifizierende, mineralische, d.h. anorganische Pigmente wie Oxide von Titan, Zink, Eisen oder Chrom, Sulfide von Zink oder Cadmium, Phosphate von Mangan oder Ammonium, Aluminate von Kobalt usw. unter der Bedingung einsetzen, daß eine höhere Bestrahlungsenergie eingesetzt wird, beispielsweise eine größere Anzahl von UV-Radiatoren.

Die Unterschiede, welche zwischen transparenten und opazifizierenden Füllstoffen vorhanden sind, betreffen lediglich den Fall, bei welchem die Zusammensetzungen mit UV-Strahlung photopolymerisierbar sind. Im Fall der Polymerisation der Zusammensetzung mit einem Bündel von beschleunigten Elektronen fallen diese Unterschiede wegen des sehr hohen Energieniveaus dieser Bestrahlungsart nicht mehr in Betracht. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß alle mineralischen Füllstoffe geeignet sein können.

Je nach den ins Auge gefaßten Anwendungen enthalten die erfindungsgemäßen, durch Strahlung aushärtbaren Zusammensetzungen 0 bis 60 Gewichtsteile Füllstoffe auf 100 Gewichtsteile der Zusammensetzung.

Pigmente oder farbgebende Mittel

Pigmente oder farbgebende Mittel werden zu den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zugesetzt, um diesen die gewünschten, kolorimetrischen Eigenschaften zu erteilen. Solche farbgebende Mittel oder Pigmente dürfen die Photopolymerisation des Bindemittels weder verlangsamen noch hemmen, außerdem dürfen sie weder mit dem Photoinitiatorsystem chemisch reagieren noch dieses adsorbieren. Vorzugsweise werden sie unter den in "Colour Index" aufgeführten Produkten ausgewählt, deren Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 500 nm so schwach wie möglich ist, damit die Photoaushärtung der Zusammensetzungen durch UV-Strahlung erreicht werden kann. Wie zuvor im Fall der Füllstoffe erläutert, fallen diese Betrachtungen im Fall der Verwendung einer Bombardierung mit beschleunigten Elektronen als Mittel des Aushärtens weg, da diese Bestrahlungsart ein sehr viel höheres Energieniveau als UV-Strahlung besitzt.

Je nach den ins Auge gefaßten Anwendungen enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 0 bis 40 Gewichtsteile an Pigmenten oder farbgebenden Mitteln auf 100 Gewichtsteile der Zusammensetzung.

Herstellung der Zusammensetzungen

Wenn die Zusammensetzungen als Lacke dienen sollen, homogenisiert man das Bindemittel, d.h. den erfindungsgemäßen Acrylpolyester, mit dem Photoinitiatorsystem und den eventuellen Zusatzstoffen in einem Mischer, gegebenenfalls in der Wärme, falls das Bindemittel sehr viskos ist, ohne jedoch ungefähr 80°C zu überschreiten, um kein Starten der Vernetzung hervorzurufen. Man läßt das so erhaltene Gemisch abkühlen, falls die Viskosität für die ins Auge gefaßte Anwendung zu hoch ist, wird diese dadurch korrigiert, daß der Zusammensetzung die angemessene Menge eines Di- (oder Poly)acrylates eines Diols (oder Polyols) oder Äther-diols (oder Äther-polyols) zugesetzt wird.

Wenn die Zusammensetzungen außerdem Füllstoffe und Pigmente (oder farbgebende Mittel) enthalten, beispielsweise bei der Verwendung als Beschichtungen, Anstrichmittel oder Druckfarben, dispergiert man diese Füllstoffe und Pigmente in einem Teil des Bindemittels in einem gewöhnlichen Mischer und läßt dieses Gemisch einen Dreiwalzenstuhl passieren, gegebenenfalls in der Wärme, wie zuvor beschrieben, um ein homogenes Produkt zu erhalten, in welchem die Füllstoffe und Pigmente vollständig von dem Bindemittel benetzt sind. Anschließend gibt man das Photoinitiatorsystem und die Zusatzstoffe zu, dann stellt man die Viskosität mit dem restlichen Teil des Bindemittels, das als Reserve zurückgehalten wurde, ein. Falls es erforderlich ist, korrigiert man die Endviskosität der Zusammensetzung mit Di- (oder Poly)acrylat von Diol (oder Polyol) oder Ätherdiol (oder Äther-polyol).

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden in gegenüber Licht opaken Behältern unter kühlen Bedingungen aufbewahrt, um eine Exposition gegenüber direkter Sonnenbestrahlung oder durch Fenster zu vermeiden.

Viskosität der Zusammensetzungen

Die Viskosität der Zusammensetzungen, gemessen bei 25°C, variiert in Abhängigkeit der Verwendung, für welche diese bestimmt sind. So beträgt die Viskosität für den Siebdruck ungefähr 50 bis 150 Poise, vorzugsweise liegt sie in der Nähe von 80 Poise. Für Flexographie bzw. Gummidruck und Walzendruck beträgt sie nur ungefähr 1 bis 5 Poise. Bei der Verwendung als Überzug bzw. Beschichtung, beispielsweise als Porenverschlusmittel bei Holz, festem Karton und Teilchenagglomeraten nach der als "Reverse Roll" bzw. gegenläufige Walzenstreichung bezeichneten Technik variiert die Viskosität von ungefähr 1000 bis 4000 Poise, und dasselbe gilt bei der Verwendung als sogenannter "Heißschmelzklebstoff". Die zuvor gemachten Viskositätsangaben sind jedoch lediglich erläuternd, in Abhängigkeit von der ins Auge gefaßten Anwendung kann die Viskosität der erfindungsgemäßen Zusamm-

setzungen modifiziert werden, wobei dies im üblichen Rahmen des Wissens des Fachmannes bleibt und durch Variation der Art der zur Herstellung der Acrylpolyester der Formel I verwendeten Bestandteile, dem Polymerisationsausmaß x des Vorpolymerisates der Formel II, der Menge an als Hilfsstoff verwendetem Di- oder Polyacrylat, dem Gehalt und der Art der Füllstoffe und Pigmente, dem Gehalt an Zusatzstoffen und unter anderem auch dem Gehalt an Verlaufmitteln oder an thixotropen Mitteln, usw. erreicht werden kann.

Apparaturen zur Strahlungshärtung

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind in ultraviolettem Licht aushärtbar, welches durch Mitteldruckquecksilberdampfstrahler für UV-Licht von wenigstens 80 W/cm linear, die vorzugsweise mit einem Reflektor ausgerüstet sind, in einem Abstand von ungefähr 8 bis 50 cm ausgestrahlt wird. Ebenfalls kann man weniger starke UV-Strahler verwenden, wenn man bei Ausschluß von Sauerstoff arbeitet, dessen Hemmwirkung für die radikalische Polymerisation wohlbekannt ist.

Ebenfalls sind die Zusammensetzungen mit Strahlen beschleunigter Elektronen von wenigstens 150 keV und vorzugsweise von ungefähr 300 bis 500 keV aushärtbar, wobei die Leistungsfähigkeit der verwendeten Apparaturen in direkter Abhängigkeit von der Dicke der durch Polymerisation auszuhärtenden Schicht der Zusammensetzung steht.

Aushärtgeschwindigkeit

Unter dem Einfluß von der einen oder der anderen dieser Bestrahlungsarten härten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bzw. Massen vollständig in einer Zeitspanne aus, die von einem Bruchteil einer Sekunde bis zu ungefähr 5 Sekunden reichen kann. Bei den folgenden Beispielen ist im allgemeinen die Aushärtgeschwindigkeit durch die Linargeschwindigkeit

keit des Durchführens der Zusammensetzung unter der Bestrahlungsquelle in m/min angegeben. Da die Breite eines fokussierten UV-Bandes ungefähr 2,5 cm beträgt, stellt eine Lineargeschwindigkeit von 1,5 m/min unter einer UV-Lampe eine Bestrahlungsdauer von 1 Sekunde dar. Eine Durchtrittsgeschwindigkeit von beispielsweise 15 m/min entspricht daher einer Bestrahlungsdauer von 1/10 sec.

Anwendungen

Die Zusammensetzungen, welche als Bindemittel erfindungsgemäße Acrylpolyester enthalten, sind für verschiedene technische Anwendungen geeignet, von denen im folgenden einige Beispiele aufgeführt sind.

So kann man durch Zusammengeben des erfindungsgemäßen Bindemittels der allgemeinen Formel I mit einem substituierten Dimethylolacrylamid, wie es in der britischen Patentanmeldung No. 36.920/77 der Anmelderin, hinterlegt am 5. September 1977, beschrieben ist, Zusammensetzungen für UV-Lötschutzlacke und für UV-Markierungssiebdruckfarben für die Herstellung von gedruckten Schaltungen herstellen. Dieselben UV-Druckfarben können ebenfalls für das Markieren von Unterlagen wie Papier, Karton, Glas, Metall, Kunststoffmaterialien, Lederersatzstoffe (insbesondere aus Polyurethanen und PVC), zum Markieren von Flaschen aus PVC, Polyäthylen, Polypropylen usw. verwendet werden. Die Zusammensetzungen können ebenfalls als Lacke und als Gummidruckfarben und als Walzenauftragslacke für die zuvorgenannten Unterlagen und insbesondere für Holz, Karton, steifes PVC und halbstifes PVC verwendet werden. Ebenfalls sind sie als Porenverschlussmittel und als durch Bombardierung mit beschleunigten Elektronen ultrasch aushärtbare Anstrichmittel zur abschließenden Behandlung von Holz, festem Karton, Holzspanplatten, usw. in der Möbel- und Bauindustrie vorteilhaft. Ebenfalls kann man sie als Klebstoff bei der Herstellung von Laminaten und bei allen

Klebanwendungen nach der sogenannten "Heißschmelztechnik" verwenden.

Vorteile

Die erfindungsgemäßen Acrylpolyester weisen alle Vorteile auf, die diese Art von Verbindungen zueigen sind, unter anderem eine sehr große Aushärtgeschwindigkeit mit UV-Strahlung oder beim Bombardement mit beschleunigten Elektronen und eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber chemischen Stoffen, wobei dies ein Merkmal von Acrylharzen im allgemeinen ist, wobei sie jedoch praktisch nicht die dieser Klasse von Verbindungen eigenen Nachteile aufweisen. Tatsächlich kann man gemäß der Erfindung durch Strahlung aushärtbare Acrylpolyester aus relativ wenig kostspieligen und leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien herstellen. Weiterhin ist das Verfahren zu ihrer Herstellung wirtschaftlich und technisch vorteilhaft, wobei ausgezeichnete Ausbeuten erzielt werden. Außerdem werden die ökologischen Probleme sowohl bei der Stufe der Herstellung wie auch bei ihrer Anwendung vermieden. Insbesondere sei auf die Möglichkeit der praktisch unbegrenzten Modifizierung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Acrylpolyester hingewiesen, wobei nur relativ kleinere Änderungen bei der Auswahl der Ausgangsmaterialien und der Herstellungsbedingungen angewandt werden müssen, um sie für die unterschiedlichsten, spezifischen Anwendungen anzupassen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1 - Herstellung einer Verbindung der Formel (I)

In ein Doppelmantelglasreaktionsgefäß mit einem Fassungsvermögen von 3 l, das mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffzuleitungsrohr und einem Vakuumanschluß sowie einer Kolonne zur azeotropen Destillation versehen war, wurden die folgenden Verbindungen eingeführt:

148 g = 1 mol Phthalsäureanhydrid
212 g = 2 mol Diäthylenglykol
10 g Benzol

Der Druck in dem Kolben wurde bis auf 100 mm Hg abgesenkt, anschließend wurde der Normaldruck mit Stickstoff wieder hergestellt. Es wurde unter Rühren erhitzt, wobei das sich während der Polyveresterung bildende Wasser bei seiner Bildung entfernt wurde. Innerhalb von 15 Stunden veränderte sich die Temperatur des Reaktionsgemisches von 150°C auf 180°C, und es wurden 18 ml Wasser aufgefangen. Die Säurezahl des Gemisches betrug 4,2.

Das Gemisch wurde auf eine Temperatur unterhalb von 50°C abgekühlt und es wurden nacheinander hinzugegeben:

- 292 g = 2 mol Adipinsäure
- 272 g = 2 mol Pentaerythrit
- 504 g = 7 mol Acrylsäure (Überschuß von ungefähr 1 mol)
- 600 g Benzol
- 40 g p-Toluolsulfonsäure in 67 Gew.-%iger wässriger Lösung
- 2 g Kupfer(I)-oxid.

Der Druck wurde auf ungefähr 100 mm Hg abgesenkt, und der Normaldruck wurde mit Stickstoff wieder hergestellt. Während der gesamten Polyveresterung wurde ein leichter Stickstoffstrom durchgeleitet. Das Wasser aus der Polyveresterung begann sich nach Erreichen der Temperatur von 85°C abzutrennen. Innerhalb von 7 Stunden veränderte sich die Temperatur des Reaktionsgemisches von 85°C auf 95°C, und im Verlauf dieser Zeitspanne wurden 183 ml Wasser aufgefangen. Die Azidität des Reaktionsgemisches betrug zu diesem Zeitpunkt 0,8 mÄq H⁺/g. Das Reaktionsgemisch wurde abkühlen gelassen und es wurde Benzol hinzugesetzt, um den Gehalt an Trockenstoffen auf 25 % einzustellen. Das Reaktionsgemisch wurde durch nacheinanderfolgende Waschvorgänge mit einer wässrigen 20 %igen NaCl-Lösung gereinigt. Anschließend wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Zu der organischen Lösung wurden 1000 Tpm (Tpm = T il pro Million)

Stabilisator (Hydrochinonmethyläther) hinzugesetzt.

Das Produkt dieses Beispiels wurde dadurch isoliert, daß das Benzol unter Vakuum (30 mm Hg) bei einer Temperatur unterhalb von 50°C vertrieben wurde. Das Endprodukt war eine viskose Flüssigkeit, welche folgende Eigenschaften besaß:

Ausbeute:	1105 g = 94 % Ausbeute
Viskosität bei 25°C:	320 Poise
OH/g:	0,52 mÄq
H ⁺ /g:	0,19 "

Es enthielt ungefähr 6 acrylartige Unsättigungen pro Kette; der Gehalt an Diäthylenglykoldiacrylat betrug ungefähr 5 Gew.-%.

Beispiel 2 - In situ-Herstellung eines Gemisches aus Polyester der Formel (I) mit einem in situ gebildeten Acryl-ester der Formel (III).

Vorpolymerisat A: A = 2 AP + 3 NPG

In ein Doppelmantelglasreaktionsgefäß mit einem Fassungsvermögen von 1 l, das mit einem Ankerrührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinleitungsrohr, einem Vakuumanschluß und einer Kolonne für azeotrope Destillation versehen war, wurden 296 g = 2 mol Phthalsäureanhydrid (AP), 312 g = 3 mol Neopentylglykol (NPG) und 15 g Benzol eingefüllt.

Bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Druck auf 50 mm Hg abgesenkt, anschließend wurde der Druck auf atmosphärischen Wert mit Stickstoff wieder angehoben. Während der gesamten Veresterungsdauer wurde ein leichter Stickstoffstrom durchgeleitet.

Das Reaktionsgefäß wurde erhitzt, indem heißes Öl in dem Doppelmantel zirkuliert wurde. Sobald die Temperatur des Gemisches ungefähr 130°C erreicht hatte, begann eine exotherme Reaktion. Der erste Tropfen an durch Veresterung gebildetem Wasser wurde bei

einer Temperatur von 71°C am Kopf der Kolonne aufgefangen. Die Veresterung wurde für 13,5 h fortgeführt, indem die Temperatur im Gemisch bis auf 205°C angehoben wurde. Zu diesem Zeitpunkt war die Temperatur am Kolonnenkopf auf ungefähr 79-80°C gestiegen, es trat kein Wasser mehr über und die Azidität des Reaktionsgemisches war auf unter einen Index von 5 abgesunken.

Insgesamt wurden ungefähr 35 ml Wasser aufgefangen, und die Veresterungslösung enthielt 0,08 mÄq H⁺/g, dies entspricht einer Säurezahl von 4,5.

Die Masse wurde auf 100°C abgekühlt, und sie wurde langsam mit 130 g Benzol verdünnt. Diese Lösung enthält ungefähr 21 % Benzol und weist eine Viskosität von 17 Poise bei 25°C auf..

Polyester der Formel I plus Acrylester der Formel III.

Vorpolymerisat A + 2 AAD + 2 PE + 6 AA (= Polyester der Formel I)
1 PE + 4 AA (= Ester der Formel III).

In ein Glasreaktionsgefäß, wie es zuvor verwendet wurde, jedoch mit einer Kapazität von 3 l, wurden die folgenden Bestandteile eingefüllt:

717 g = 1 mol Vorpolymerisat A
292 g = 2 mol Adipinsäure (AAD)
408 g = 3 mol Pentaerythrit (PE)
720 g = 10 mol Acrylsäure (AA)
600 g Benzol
50 g p-Toluolsulfonsäure als 67 %ige wässrige Lösung
2 g Kupfer(I)-oxid.

Bei Umgebungstemperatur wurde ein Vakuum (100 mm Hg) hergestellt, dann wurde der Druck auf atmosphärischen Druck mit Stickstoff gebracht.

Anschließend wurde das Gemisch unter dauerndem Rühren erhitzt und der erste Tropfen des Veresterungswassers wurde aufgefangen, sobald das Gemisch 89°C erreicht hatte. Die Veresterung wurde für ungefähr 11 Stunden fortgeführt. Zu diesem Zeitpunkt waren 241 ml Wasser aufgefangen worden und die Temperatur des Gemisches war bis auf 95°C angestiegen; das Gemisch wies eine Azidität von 0,78 mÄq H^+/g auf.

Das Gemisch wurde auf gewöhnliche Temperatur kommen gelassen und es wurde in ein Reaktionsgefäß von 10 l eingegossen, das mit einem Ankerrührer und einem Bodenventil ausgerüstet war. Das Gemisch wurde mit 5200 g Benzol verdünnt, dies ergab eine benzolische Lösung mit ungefähr 25 Gew.-% Polymerisat.

Anschließend wurden Waschvorgänge mit einer wässrigen Lösung zur Entfernung von nicht erwünschten Produkten durchgeführt. Jeder Waschvorgang wurde durch Zugabe von 1 l wässriger Lösung, Rühren während 5 min zur Erzielung einer guten Disper-sion, Stoppen des Rührens und sorgfältiges Dekantierenlassen der wässrigen Phase durchgeführt. Vor der Durchführung des Waschvorganges mit dem folgenden Wasser wurde die wässrige Phase abgelassen. Es wurden zwei Waschvorgänge mit einer wässrigen 20 %igen NH_4Cl -Lösung, dann drei Waschvorgängen mit einer wässrigen Lösung, welche 20 % NH_4Cl plus 5 % Natriumhydrogencarbonat enthielt, und abschließend ein letzter Waschvorgang mit einer 20 %igen wässrigen NH_4Cl -Lösung durchgeführt.

Anschließend wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Das Produkt wurde durch Zugabe von 2 g Hydrochinonmethyläther stabilisiert, und das Produkt wurde unter Entfernung des Benzols durch Destillation unter Vakuum bei einem Absolutdruck von 30 mm Hg ohne Überschreiten einer Temperatur von 50°C isoliert.

- 34 -
40

2838691

Das Endprodukt war eine viskose Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Menge:	1610 g = 92,5 % Ausbeute
Viskosität bei 25°C:	1260 Poise
Hydroxylzahl:	42
Säurezahl:	10
Gehalt an acrylartiger Unsättigung:	4,92 mäg db/g *
Gardner-Färbung:	1-2
Gehalt an Neopentylglykoldiacrylat (durch Gelpermeationschromatographie, GPC):	4 %.

* db=Doppelbindung

Beispiel 3: Weitere Beispiele eines in situ-Gemisches aus Polyester der Formel (I) mit einem Ester der Formel (III).

Unter Anwendung der in Beispiel 2 beschriebenen Arbeitsweise wurden 11 weitere Gemische mit den Bezeichnungen C1 bis C11 gemäß der Erfindung hergestellt, weiterhin 5 Gemische mit der Bezeichnung NC1 bis NC5 nicht gemäß der Erfindung als Vergleichsbeispiele. Diese verschiedenen Gemische sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt, hierin bedeuten:

Spalte 1: Bezeichnung des Gemisches
Spalte 2: detaillierte Zusammensetzung hiervon
Spalte 3: MG = Molekulargewicht des Vorpolymerisates A-B₂
(Teil zwischen den eckigen Klammern in der 2. Spalte)
Spalte 4: Viskosität des Gesamtgemisches bei 25°C in Poise
Spalte 5: % an Neben-Diacrylat in dem Gesamtgemisch
Spalten 6, 7 bzw. 8: Milliäquivalent (mäg) an Hydroxylgruppen, Säure und Doppelbindung pro g des Gesamtgemisches,
Spalte 9: Reaktivität gegenüber Talk in m/sec des Gesamtgemisches.

Die verschiedenen zur Herstellung dieser Gemische verwendeten Verbindungen wurden mit folgenden Abkürzungen bezeichnet:

909811/0858

AIP	=	Isophthalsäure
DEG	=	Diäthylenglykol
AAD	=	Adipinsäure
PE	=	Pentaerythrit
AA	=	Acrylsäure
AP	=	Phthalsäureanhydrid
HD	=	Hexandiol-1,6
NPG	=	Neopentylglykol
TMPD	=	2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3
PG	=	Propylenglykol-1,2
DPG	=	Dipropylenglykol
EG	=	Äthylenglykol
AM	=	Maleinsäureanhydrid

Die jedem dieser Abkürzungen vorgestellte Zahl bedeutet die Anzahl der Mole. In jedem Fall war die Verbindung der Formel III Pentaerythrittetracrylat.

42

2838691

TABELLE II

Gemisch No.	Zusammensetzung	MG von A-B ₂	Viskosität im Poise bei 25°C	% an Diacr.	māq OH/g	māq H ⁺ /g	māq db/g	Reakt. m/sec
C1	[1AP+2DEG)+2AAD]+2PE+6AA +1PE+4AA	598	360	4	0,35	0,21	5,5	2,0
C2	[1AP+2DEG)+2AAD]+2PE+6AA +2PE+8AA	598	70	5	0,50	0,21	5,7	2,0
C3	[2AM+3DEG)+2AAD]+2PE+6AA +1PE+4AA	734	475	3	0,60	0,22	4,8	2,4
C4	[2(1AP+2DEG)+3AAD]+2PE+6AA +0,5PE+2AA	1050	410	5	0,47	0,26	3,5	2,4
C5	[2AP+3DEG)+2AAD]+2PE+6AA +1PE+4AA	834	450	4	0,38	0,26	4,5	2,8
C6	[2AP+3HD)+2AAD]+2PE+6AA +1PE+4AA	870	220	5	0,45	0,20	4,2	2,0
C7	[2AP+3NPG)+2AAD]+2PE+6AA +1PE+4AA	828	1260	4	0,75	0,18	4,9	3,0
C8	[1AAD+2TMFD)+2AAD]+2PE+6AA +2PE+8AA	658	190	6	0,25	0,17	6,2	1,7
C9	[2AAD+3PG)+2AAD]+2PE+6AA +2PE+8AA	704	250	5	1,0	0,6	6,5	1,8
C10	[1AP+2DPG)+2AP]+2PE+6AA +1PE+4AA	680	3000	0	0,10	0,22	4,6	3,5
C11	[2AP+3DPG)+2AAD]+2PE+6AA +1PE+4AA	920	3000	0	0,13	0,23	4,3	3,2

009811/0958

NC1	$\overline{[(2AAD+3EG)+2AAD]}+2PE+6AA$ +2PE+8AA	640	13	0,23	0,26	5,3	1,3
NC2	$\overline{[(1AAD+2DEG)+2AAD]}+2PE+6AA$ +2PE+8AA	45	11	0,57	0,11	6,5	1,3
NC3	$\overline{[(1AAD+2HD)+2AAD]}+2PE+6AA$ +2PE+8AA	27	12	0,50	0,15	7,0	0,8
NC4	$\overline{[(5AAD+6HD)+2AAD]}+2PE+6AA$ +2PE+8AA	90	13	0,45	0,33	4,1	0,7
NC5	1AAD+2PE+6AA	400	0	1,1	0,14	7,7	1,6

* db = Doppelbindung

Die Tabelle zeigt deutlich die Gründe dafür, daß gemäß der Erfindung R_2 , B und R_1 aus Verbindungen herrühren müssen, die eine exakt bestimmte, chemische Natur besitzen müssen.

So ist aus den erfindungsgemäßen Beispielen C1 bis C7 ersichtlich, daß, falls das Vorpolymerisat zwischen den eckigen Klammern wenigstens eine Dicarbonsäure enthält, deren COOH-Gruppen jeweils von einer >C-Gruppe in alpha-Stellung getragen sind (Isophthalsäure AIP oder Phthalsäureanhydrid AP) oder durch eine -CH-Gruppe (Maleinsäureanhydrid AM) getragen sind, der Prozentsatz an Diacrylat 5 % nicht übersteigt. Aus den Beispielen C8 und C9 ist ersichtlich, daß dasselbe gilt, obwohl eine Disäure mit $\text{-CH}_2\text{-Gruppen}$ in alpha-Stellung verwendet wird, falls das Diol wenigstens eine sekundäre OH-Gruppe (2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 TMPD und Propylenglykol PG) enthält. Aus den Beispielen C10 und C11 ist ersichtlich, daß, falls die Disäure COOH-Gruppen in alpha-Stellung zu einer >C-Gruppe aufweist und falls gleichzeitig das Diol wenigstens eine sekundäre OH-Gruppe (Dipropylenglykol DPG) enthält, man sogar die Anwesenheit des Diolacrylates durch Gelpermeationschromatographie nicht mehr nachweisen kann.

Wenn dagegen die Disäure die beiden COOH-Gruppen in alpha-Stellung zu einer $\text{-CH}_2\text{-Gruppe}$ aufweist und der Alkohol lediglich primäre OH-Gruppen besitzt, wie im Fall der nicht-erfindungsgemäßen Beispiele NC1 bis NC4, wird der Prozentsatz an Diacrylat größer als 10 %. Dieser übermäßige Gehalt an Dioldiacrylat wirkt sich auf die Reaktivität gegenüber Talkum aus; so zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele C1 bis C11 Reaktivitäten von höher als 1,7 m/sec, wobei im Beispiel C10 3,5 m/sec erreicht werden, während die nicht-erfindungsgemäßen Beispiele NC1 bis NC4 nur eine von 0,7 bis 1,3 m/sec reichende Reaktivität ergaben.

Im Beispiel NC5 enthält der Polyester kein lineares Vorpolymerisat gemäß der Erfindung. Daher kann sich offensichtlich

kein Dioldiacrylat bilden, da in diesem Beispiel kein Diol verwendet wird. Trotzdem ist ersichtlich, daß die Reaktivität gegenüber Talkum wesentlich geringer ist als bei den erfindungsgemäßen Beispielen C1 bis C11 trotz der Tatsache, daß das NCS-Polymerisat weder durch das Diacrylat noch durch das Tetracrylat von Pentaerythrit verdünnt ist.

Beispiel 4 - Heißschmelzklebstoff

Es wurden 2 Gew.-% eines Photoinitiators wie Benzildimethylketal (Warenbezeichnung Irgacure 651 von CIBA) unter Rühren bei 60°C in 100 g des in Tabelle I angegebenen Polyesters (a) aufgelöst. Nach der Durchführung der Auflösung wurde das Rühren gestoppt, wobei jedoch das Erwärmen während 1 Stunde zur Entgasung des Bindemittels fortgeführt wurde.

Das Bindemittel wurde in Form einer Schnur von ungefähr 1 mm Durchmesser über die gesamte Länge der Ränder einer Glasplatte von 80 x 150 x 3 mm aufgetragen. Auf diese Platte wurde anschließend eine andere Glasplatte mit den gleichen Abmessungen aufgelegt, indem die beiden Platten leicht zusammengepreßt wurden, um die Bindemittelschnur auf eine Breite von 2 bis 3 mm zu bringen. Dann wurden die Platten unter einer UV-Lampe mit 80 W/cm bei einer Geschwindigkeit von 0,25 m/sec in einem Abstand von der Lampe von 8 cm bestrahlt.

Eine Stunde nach der Bestrahlung war es nicht mehr möglich, die Platten ohne Zerbrechen voneinander zu trennen.

Beispiel 5 - Lötenschutzlacke für gedruckte Schaltungen.

Es wurden miteinander vermischt:

- 55 Gew.-Teile des in Tabelle II genannten Gemisches C7
- 20 Gew.-Teile des Kondensationsproduktes von 2 mol Acrylamid mit 4,2 mol Paraformaldehyd, 1 mol Diäthylenglykol und 2 mol n-Butanol⁺
- 2 Gew.-Teil 2-Äthylanthrachinon
- 2 G w.-Teil Äthylhexylpolyacrylat (Verlaufmittel)

2 Gew.-Teile grüner Farbstoff Sandorin und
25 Gew.-Teile Bariumsulfat.

+ dieses Kondensationsprodukt ist in der von der Anmelderin am
5. September 1977 hinterlegten britischen Patentanmeldung
mit BI bezeichnet.

Das Gemisch wurde zweimal durch einen Dreiwalzenstuhl durchge-
schickt, um einen vollkommen homogenen Lack zu erhalten. Die
Viskosität bei 25°C betrug 80 Poise.

Nach der Siebdrucktechnik wurde dieser Lack auf eine Platte
für eine gedruckte Schaltung aus Kupfer (Kupferbelag auf ei-
ner Kunstharzplatte aus Bakelit) aufgetragen, wobei die auf-
getragene Schicht ungefähr 18 g/m² hatte. Die verwendete Sieb-
druckschablone war so beschaffen, daß die später zu verzinnen-
den Bereiche nicht von dem Lack bedeckt waren.

Anschließend wurde der Lack gehärtet, indem die so mit Lack
versehene Platte mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min in ei-
nem Abstand von 8 cm unter einer UV-Lampe von 80 W/cm, die mit
einem halbelliptischen Reflektor versehen war, geführt wurde.

Der Lack, der auf diese Weise durch UV-Strahlung ausgehärtet
wurde, haftete vollkommen sowohl an dem Kupfer wie auch an dem
Kunststoff und er besaß eine gute Ritzbeständigkeit und Lösungs-
mittelbeständigkeit.

In konventioneller Weise wurde anschließend eine dünne Schicht
an Flußmittel (zur Erleichterung des späteren Verzinnens der
nicht mit Lack beschichteten, verkupferten Teile bestimmten
Lösung) versehen. Das Lösungsmittel des "Flußmittels" wurde
verdampft, entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder in ei-
nem belüfteten Ofen, anschließend wurde das Verzinnen in ei-
nem Bad aus geschmolzenem Zinn-Blei bei einer Temperatur von
250-260°C durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die Platte mit

der verkupferten Seite in Kontakt mit der Oberfläche des Bades aus geschmolzenem Metall für 8 Sekunden angeordnet, wozu die Platte einer Vor- und Zurückbewegung unterworfen wurde, um den mechanischen Effekt des "Wellenlötverfahrens" zu simulieren, wie es bei der industriellen Herstellung von gedruckten Schaltungen üblicherweise verwendet wird. Anschließend wurde die Platte abgekühlt, die Oberfläche der gedruckten Schaltung wurde mit einem mit Aceton getränkten Lappen gereinigt, um die Reste des "Flußmittels" zu entfernen, welche die Tests auf mechanische Beständigkeit unter Schutz des UV-Lackes verfälschen könnten. Diese Tests waren wie folgt:

- 1) Aussehen des ausgehärteten Lackes: auf Kunststoff (Bakelit):
ohne Fehler
auf verkupferten Teilen:
ohne Fehler (keine Bläschen, keine Risse, kein Ablösen des ausgehärteten Lackes);
- 2) Reinheit der Verzinnung: vollkommen, d.h. es gab kein geschmolzenes Zinn, welche unter den auf die verkupferten Teile aufgetragenen UV-Lack eindrang, was zu Kurzschlüssen zwischen zwei naheliegenden Punkten der Lötung führen könnte;
- 3) Ritzbeständigkeit: ausgezeichnet
- 4) Hafttest mit Klebepapier guter Qualität:
einfacher Text bei kräftigem Abreißen: ausgezeichnet
Kreuzschnitt-Test: ausgezeichnet
Gitterschnitt-Test (1 mm Kantenlänge): ausgezeichnet.

Beispiel 6 - Einfluß der linearen Struktur des Vorpolymerisates auf die Weichheit des erhaltenen Bindemittels.

Es wurden drei Lacke mit folgender Zusammensetzung in Gewicht hergestellt:

- 40 Teile des noch definierten Vorpolymerisates
- 47 Teile Hexandiol-1,6-diacrylat
- 3 Teile Benzophenon
- 10 Teile N,N-Diäthyläthanolamin-acrylat (Beschleuniger)
- 1 Teil Silikonöl als Netzmittel und Verlaufmittel
(Warenbezeichnung BAYSILON OL von BAYER AG).

Die Lacke wurden auf ein mit Polyurethan beschichtetes Gewebe mittels einer Messerrakel in einer Stärke von 4 µm aufgetragen. Dann wurde die Bestrahlung durch zwei Durchtritte mit einer Geschwindigkeit von 20 m/sec unter einer UV-Lampe von 80 W/cm durchgeführt.

An Prüfkörpern wurden die folgenden beiden Tests durchgeführt:

Bally-Test (Literatur: A.R. PAYNE, "Promerics in the Shoe Industry", Elsevier (1970) S. 108)

Anzahl der Faltzyklen, denen der Lack widersteht, ohne Bruchstellen oder Ablösungen aufzuweisen.

Test auf Knitterneigung (Literatur: Notice Creusot-Loire

Instrumentation, Froissabilimètre,
Modell FR.01 entsprechend Norm BNCF
Nr. 284F)

Anzahl der von dem Lack ausgehaltenen
Knitterzyklen.

Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

<u>Lack</u>	Anzahl der Zyklen bei den beiden Tests	
	<u>BALLY-Test</u>	<u>Test auf Knitterfähigkeit</u>
NC5 (siehe Tabelle II) (kein zentrales Vorpolymerisat)	1000	< 50
Polyester (d) (siehe Tabelle I) (Struktur mit 6 Zweigen, nicht- erfindungsgemäß)	17000	100
Polyester (a) (siehe Tabelle I) (lineare Struktur gemäß der Erfindung)	200000	5000

Beispiel 7 - Mit UV aushärtbare Druckfarben.

a) für Trockenoffsetdruck geeignete Druckfarbe

- 15 Gew.-Teile Phthalocyaninblau
- 60 Gew.-Teile des Gemisches C10 (Tabelle II)
- 15 Gew.-Teile Trimethylolpropantriacyrylat
- 5 Gew.-Teile Photoinitiator (Irgacure 651 von CIBA)
- 4 Gew.-Teile Dioctylphthalat
- 1 Gew.-Teil Polyäthylenwachs (PA-520 von Hoechst)

Nach dem Auftrag in einer Stärke von 1 g/m^2 auf ein Papierband und der Bestrahlung mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten unter einer UV-Lampe von 80 W/cm trat die Erscheinung des Durchschlagens nur ab 4 m/sec auf.

b) Druckfarben für Flexographie bzw. Gummidruck

- 40 Gew.-Teile des Gemisches C2 (Tabelle II)
- 40 Gew.-Teile Hexandiol-1,6-diacrylat
- 5 Gew.-Teile N,N-Diäthyläthanolamin-acrylat
- 2 Gew.-Teile Silikonöl als Netz- und Verlaufmittel
(BAYSILON OL von BAYER)
- 1 Gew.-Teil Dioctylphthalat
- 12 Gew.-Teile Phthalocyaninblau

Nach dem Auftrag in einer Stärke von 6 g/m^2 auf Cellophan härtete diese Druckfarbe vollkommen bei einer Geschwindigkeit von 20 m/min unter einer UV-Lampe von 80 W/cm aus. Die Haftung auf der Unterlage und die Flexibilität der Druckfarbe waren gut.

c) Siebdruckfarbe

- 65 Gew.-Teile des Gemisches C7 (Tabelle II)
- 20 Gew.-Teile Hexandiol-1,6-diacrylat
- 3 Gew.-Teile Photoinitiator (Irgacure 651 von CIBA)
- 6 Gew.-Teile N,N-Diäthyläthanolamin-acrylat
- 2 Gew.-Teile Äthylhexyl-polyacrylat (Verlaufmittl 1)
- 2 Gew.-Teile Benzidin g 1b AAMX
- 2 Gew.-Teile Kieselsäure zur Mattierung (AEROSIL 380)

Nach dem Auftrag in einer Dicke von 18 g/m^2 auf Papier härtete diese Druckfarbe vollständig bei 5 m/min unter einer UV-Lampe von 80 W/cm aus. Die Haftung war ausgezeichnet und die ausgehärtete Druckfarbe war gegenüber Lösungsmitteln beständig (50 maliges Abtupfen mit einem mit Aceton getränkten Wattetampon).

Beispiel 8 - Für verschiedene Unterlagen geeignete Lacke.

40 Gew.-Teile des Gemisches C6 (Tabelle II)

40 Gew.-Teile Neopentylglykoldiacrylat

5 Gew.-Teile Benzophenon

15 Gew.-Teile N,N-Diäthyläthanolamin-acrylat

1 Gew.-Teil Silikonöl (BAYSILON OL von BAYER)

Dieser Lack weist eine Viskosität von 30 sec im Ford-Becher Nr.4 auf, und er ist sowohl mit einer Gummidrucklackauftragsvorrichtung als auch mit einer Lackauftragseinrichtung mittels direkter oder gegenläufiger Walzen auftragbar.

Die Reaktivität gegenüber Talkum bei einer Schicht von $6 \mu\text{m}$ beträgt 0,7 m/sec.

Nach dem Auftrag als Schicht von $6 \mu\text{m}$ auf steifes oder halbsteifes PVC, auf Papier, auf Karton oder auf Polyurethan und nach der Aushärtung bei 20 m/min unter einer UV-Lampe von 80 W/cm haftet dieser Lack vollkommen (Kreuzschnitt-Test) auf diesen unterschiedlichen Unterlagen, er ist ausreichend weich, um ein Falten von 180° auszuhalten, und er widersteht vollkommen 50 Tupfvorgängen mit einem mit Aceton getränkten Wattetampon. Die Beständigkeiten gegenüber Verschmutzung und Abrieb sind ebenfalls ausgezeichnet.

Der gleiche Lack, aufgetragen in einer Menge von 15 g/m^2 als Endschrift auf Edelhölzer weist einen schönen Glanz auf und widersteht 50 aufeinanderfolgenden Wärmealterungszyklen von -20°C auf $+50^\circ\text{C}$.

Beispiel 9 - Mit UV aushärtbarer Laminierungsklebstoff.

80 Gew.-Teile des Gemisches C7 (Tabelle II)

20 Gew.-Teile Tetraäthylenglykol-diacrylat

5 Gew.-Teile Photoinitiator (Irgacure 651 von CIBA)

Nach dem Auftrag in einer Dicke von 12 μ m zwischen zwei PVC-Folien, wovon eine transparent war, oder zwischen einem Papierblatt und einer transparenten Cellophanfolie härtet dieser Lack bei einer Geschwindigkeit von 10 m/min bei Bestrahlung durch die transparente Folie mit einer UV-Lampe von 80 W/cm aus.

Unmittelbar nach der Bestrahlung haften die beiden Folien bzw. Blätter gut zusammen. Am übernächsten Tag war es nicht mehr möglich, eine Delaminierung ohne Zerreißen der transparenten Folie durchzuführen.

Beispiel 10 - Mittels beschleunigter Elektronen aushärtende Lacke und Anstrichmittel.

a) Lack (auftragbar in einer Walzenauftragsmaschine)

30 Gew.-Teile des Gemisches C2

35 " " Tetraäthylenglykol-diacrylat

15 " " 2-Hydroxyäthylacrylat

10 " " Hexandiol-1,6-diacrylat

10 " " Kieselerde zur Mattierung (SYLOID 72)

1 " " Silikonöl (BAYSILON OL von BAYER)

b) Weißes Anstrichmittel (auftragbar mittels Vorhangbeschichtungseinrichtung)

20 Gew.-Teile des Gemisches C2

20 " " Butandiol-1,4-diacrylat

15 " " Hydroxybutylacrylat

35 " " TiO_2

10 " " CaCO_3

1 " " Silikonöl (BAYSILON OL von BAYER)

-46-
52

2838691

Bestrahlungsbedingungen:

Beschleuniger von 300 keV - 50 mA (BROWN-BOVERY),

Inertatmosphäre (Verbrennungsgas)

Dosis = 10 Mrad/sec

erforderliche Dosis zum Aushärten: 3 Mrad

Geschwindigkeit des Vorbeiführens: 23 m/min

Der Lack wurde in einer Schicht von 15 g/m^2 auf Edelholz aufgetragen, während das Anstrichmittel als Schicht von 80 g/m^2 auf Hartfaserplatten (Hartkarton), der zuvor mit einem Porenverschlusmittel behandelt worden war, aufgebracht wurde.

Resultate:

gute Haftung (Kreuzschnitt-Test)

Härte: 4H (nicht ritzbar mit dem Nagel)

Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln: ausgezeichnet.